

University of Groningen

## ESR of NO<sub>2</sub>

Schaafsma, Tjeerd Jan

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1966

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Schaafsma, T. J. (1966). *ESR of NO<sub>2</sub>*. s.n.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## SUMMARY

This thesis deals with an electron spin resonance study of the  $\text{NO}_2$  radical and the physico-chemical interactions with its environment. To this purpose the magnetic parameters of the radical were first measured in the gas phase and in a non-interacting host matrix. It was observed that even such a matrix by allowing molecular rotation or radical-radical interaction and by being partly crystalline can modify the observed spectra considerably. Theoretical interpretation of these effects proved to be possible. Finally the  $\text{NO}_2$  radical was studied in environments with considerably more interaction. The results could be interpreted on a charge-transfer or electron delocalization model.

The intrinsic magnetic data of the molecule are of great interest for the theory of the chemical bond, since it is to be expected that the quantitative theory at present being applied to diatomic molecules will soon be extended to systems containing three nuclei. The magnetic parameters of a radical give the most accurate information about the electronic distribution in the ground state.

Although the intrinsic magnetic data can best be derived from measurements in the gas phase, it was shown that present theory for the electron spin rotation interaction, including nuclear spin, is not yet adequate. Therefore the most reliable data could only be derived from the study of  $\text{NO}_2$  in a non-interacting matrix.

Chapter 1 gives a historical introduction to the subject and the motivation which has led to our investigation.

The instrumental methods are discussed in Chapter 2, their application to the study of gaseous  $^{14}\text{NO}_2$  and  $^{15}\text{NO}_2$  in Chapter 3. The resolution of the ESR spectrum of gaseous  $\text{NO}_2$  is considerably improved by decreasing its pressure, revealing the presence of a large number of spectral lines. By quantitative computer simulation of these spectra, using existing theory, it is shown that the main features of the spectra are well understood. Second order effects in the coupling between the electron spin and the nuclear and rotational magnetic moments would, however, have to be invoked to explain the details of the spectrum at low pressures. On the other hand, the theory limited to the interaction between the magnetic moments of rotation and electron spin can be shown to be valid, as is illustrated by a numerical example derived from our experiments. The pres-

sure dependence of the linewidth can be explained by assuming second order relaxation kinetics.

In the liquid phase where  $\text{NO}_2$  is in chemical equilibrium with its dimer  $\text{N}_2\text{O}_4$ , the lifetime of an individual radical lies between  $10^{-6}$  and  $10^{-9}$  seconds as was demonstrated by ESR and NMR ( $^{14}\text{N}$ ) measurements. This short lifetime prevents further extraction of information.

Chapter 4 presents the results of an ESR study of  $\text{NO}_2$  embedded in the polycrystalline solid dimer at  $77^\circ\text{K}$ . The radicals were generated by UV photolysis of the  $\text{N}_2\text{O}_4$  host matrix. By proper choice of the experimental conditions, spectra can be obtained from which the same information about the  $\text{NO}_2$  molecule can be derived as from single crystal measurements. The theoretical implications of embedding the radical in a polycrystalline host medium are discussed as an introduction to a careful mathematical analysis of the problem. It is shown that the second order solution of the Hamiltonian describing the system is tractable and experimental results can be analyzed with relative ease. The magnetic parameters obtained from this second order analysis are used for the calculation of the spin density distribution over the molecule, providing a check on existing electronic models for  $\text{NO}_2$ . A comparison of these magnetic parameters with those of  $\text{NO}_2$  in other media shows that the interaction of the electroncloud of the radical with the environment depends on the type of host matrix that is used. Furthermore, the analysis of the spectrum is completed by calculating closed form expressions for the spectral line shape in terms of the magnetic parameters of the radical and using this line shape function for the computer simulation of ESR spectra. Excellent agreement between theory and experimental results is obtained.

In Chapter 5 a detailed discussion is given about the effect of molecular rotation on the ESR spectrum of the radical. Such phenomena are observed when the host matrix containing the  $\text{NO}_2$  radical is properly annealed and slowly cooled to  $77^\circ\text{K}$ . Computer simulation of the spectrum shows unambiguously that a fraction of the radicals rotates with a frequency comparable with that of the ESR spectrometer ( $10^{10}$  Hz), the remaining part being immobile. The changes in well-resolved spectra can be accounted for by assuming hindered rotation of the radical.

Chapter 6 introduces the phenomenon of semi-orientation of the  $\text{NO}_2$  radicals with respect to a surface on which they are deposited. The radicals, generated by UV photolysis of  $\text{N}_2\text{O}_4$  at low temperatures appear to have a preferential orientation in such a way that the molecular plane is parallel to the underlying surface. The orientation of the radical

in the plane is arbitrary, however. Calculated spectra using the appropriate line shape functions, as derived from this model, are in good agreement with experimental curves, both for flat and cylindrical surfaces. From a comparison with previous work on similar systems it can be concluded that semi-orientation of radicals may give rise to ESR spectra which may be erroneously ascribed to rotating radicals.

In a distorted  $N_2O_4$  lattice radical pairs of  $NO_2$  can be formed by UV irradiation as is shown by the fine structure of the ESR spectrum. Chapter 7 gives the analysis of the dipole-dipole spectrum of these pairs. The magnetic parameters are correlated with the lattices dimensions of the  $N_2O_4$  host matrix. A mechanism for the formation of a radical pair is proposed which neatly explains all experimental results.

As a logical extension of ESR spectrometry at high magnetic fields, Chapter 8 discusses the calculation of the transition frequencies for zero field magnetic resonance of  $NO_2$  embedded in a polycrystalline medium.

Charge-transfer interactions of  $NO_2$  with organic molecules are reported in Chapter 9. The fact that  $NO_2$  possesses an odd electron and non-zero nuclear spin makes it ideally suitable as a "probe" to measure the amount of transferred electron in a charge-transfer complex between  $NO_2$  and an other molecule. The unpaired spin density on the nitrogen atom is directly related to the observed hyper-splitting of  $NO_2$  due to the nuclear spin ( $I = 1$ ) of the  $^{14}N$  nucleus. It is found that the observed hf splitting strongly varies with the medium surrounding the radical. This method has been applied to a number of organic molecules such as aromatic compounds, olefines, and amines.

In Chapter 10 the computing procedures used in the preceding Chapters are discussed.

## SAMENVATTING

Dit proefschrift beschrijft een onderzoek van het  $\text{NO}_2$  radicaal en zijn fysisch-chemische interacties met zijn omgeving met behulp van electronenspinresonantie. Hiertoe werden de magnetische parameters van het radicaal eerst gemeten in de gasfase en in een inerte matrix. Zelfs in een dergelijke matrix kunnen de moleculaire rotatie, interacties met naburige radicalen en de kristalliniteit van het medium de waargenomen spectra aanzienlijk beïnvloeden. Het  $\text{NO}_2$  radicaal werd tenslotte ook nog bestudeerd in media waarmee het aanzienlijk sterkere wisselwerking vertoont.

De magnetische gegevens van het  $\text{NO}_2$  radicaal zelf zijn waardevol voor de theorie van de chemische binding, omdat verwacht mag worden dat de kwantitatieve theorie, die momenteel wordt toegepast op tweeatomige moleculen, in de naaste toekomst uitgebreid zal worden tot systemen met drie kernen. De nauwkeurigste informatie omtrent de electronenverdeling van een radicaal in zijn grondtoestand kan worden afgeleid uit zijn magnetische parameters.

Hoewel de intrinsieke magnetische gegevens het beste kunnen worden bepaald door metingen in de gasfase, is aangetoond dat de bestaande theorieën, die de interactie tussen de electronespin en de moleculaire rotatie beschrijven, nog duidelijke gebreken vertonen. De meest betrouwbare gegevens werden daarom alleen verkregen uit metingen aan  $\text{NO}_2$  in een inerte matrix.

Hoofdstuk I geeft een historische inleiding tot het onderwerp en vermeldt de motieven die tot ons onderzoek hebben geleid.

De instrumentele methoden worden besproken in Hoofdstuk 2, de toepassing ervan op de bestudering van gasvormig  $^{14}\text{NO}_2$  en  $^{15}\text{NO}_2$  in Hoofdstuk 3. Bij lage druk wordt het ESR spectrum van gasvormig  $\text{NO}_2$  goed opgelost, zodat duidelijk wordt dat het spectrum uit een zeer groot aantal lijnen bestaat. Door kwantitatieve computersimulatie van deze spectra, waarbij bestaande eerste orde theorieën werden gebruikt, blijkt dat de spectra in grote trekken kunnen worden geïnterpreteerd, maar dat de details van het spectrum vooral bij lage drukken alleen zouden kunnen worden verklaard met behulp van tweede orde effecten in de koppeling tussen de electronespin en de magnetische momenten van de kern en de moleculaire rotatie. Anderzijds



kan worden aangetoond dat de theorie die zich beperkt tot de interactie van alleen het magnetisch moment van de rotatie met de electronenspin wél bevredigende resultaten geeft, zoals blijkt uit een getallenvoorbeeld ontleend aan onze experimenten. De drukafhankelijkheid van de lijnbreedte kan worden uitgelegd door tweede orde relaxatiekinetiek aan te nemen.

In de vloeibare fase is  $\text{NO}_2$  in evenwicht met zijn dimeer  $\text{N}_2\text{O}_4$ , waardoor de leeftijd van een individueel radicaal ligt tussen  $10^{-6}$  en  $10^{-9}$  seconde. Dit wordt nader aangetoond met behulp van ESR en NMR( $^{14}\text{N}$ ) metingen. De korte levensduur van het radicaal doet voor de hier gebruikte methoden significante informatie verloren gaan.

Hoofdstuk 4 geeft de resultaten weer die uit een ESR onderzoek van  $\text{NO}_2$  in polykristallijn  $\text{N}_2\text{O}_4$  zijn verkregen. De radicalen werden gemaakt door bestraling met ultraviolet licht van de  $\text{N}_2\text{O}_4$  matrix bij  $77^\circ\text{K}$ . Onder bepaalde experimentele condities kan men ESR spectra verkrijgen die bijna dezelfde hoeveelheid informatie bevatten als die van  $\text{NO}_2$  in éénkristallen. Na een inleidende uiteenzetting over de grondprincipes van de theorie, wordt een mathematische behandeling gegeven van een radicaal in een polykristal. Uit deze behandeling blijkt dat de tweede orde oplossing van de Hamiltoniaan die het radicaal beschrijft niet té grote rekenkundige moeilijkheden oplevert, zodat de experimentele spectra vrij gemakkelijk kunnen worden geanalyseerd. De op deze wijze verkregen magnetische parameters kunnen worden gebruikt voor de berekening van de spindichtheidsverdeling over het molecuul waardoor het electronisch model dat men tot nog toe voor  $\text{NO}_2$  heeft aangenomen, kan worden geverifieerd. Een vergelijking van deze gegevens met die van  $\text{NO}_2$  in andere media leert dat de interactie van de electronenwolk van het radicaal met zijn omgeving afhankelijk is van de eigenschappen van de gebruikte matrix. De analyse van het spectrum wordt afgerond door de spectrale lijnvorm in de vorm van een gesloten uitdrukking uit te rekenen met de magnetische constanten van het radicaal als enige parameters. Gebruikmakend van deze uitdrukkingen kan met behulp van een computer een ESR spectrum worden gesimuleerd dat het experimentele spectrum zeer dicht benadert.

In Hoofdstuk 5 wordt een bespreking gegeven van het effect van moleculaire rotatie op het ESR spectrum van het radicaal. Dergelijke verschijnselen worden waargenomen als de matrix die het radicaal bevat eerst wordt opgewarmd en daarna weer langzaam wordt afgekoeld. Door computersimulatie van het spectrum is komen vast te staan dat een bepaalde fractie van de radicalen roteert met een frek-

wentie die vergelijkbaar is met die van de ESR spectrometer ( $10^{10}$  Hz), terwijl het overige gedeelte niet aan deze rotatie deelneemt. Door aan te nemen dat het radicaal gehinderd roteerd, kan men veranderingen in goed opgeloste spectra goed verklaren.

Hoofdstuk 6 introduceert het verschijnsel van semi-orientatie. Daarbij hebben de radicalen, nadat ze zijn geproduceerd door middel van UV bestraling van de uit  $N_2O_4$  bestaande matrix, een voorkeursorientatie ten opzichte van een vast oppervlak, en wel zodanig dat één as van het radicaal loodrecht staat op dat oppervlak. De orientatie van de twee andere assen van het radicaal, evenwijdig aan het oppervlak, is daarentegen geheel willekeurig. Men kan de vorm van het spectrum weer uitrekenen op grond van het aangenomen model en er blijkt goede overeenstemming te zijn met de experimentele curves, zowel voor vlakke als voor cilindrische oppervlakken. Door een vergelijking te trekken met resultaten van andere onderzoekers aan gelijkwaardige systemen, komt men tot de conclusie dat semi-orientatie van radicalen gemakkelijk aanleiding kan geven tot ESR spectra die verwarrend veel gelijkenis vertonen met spectra afkomstig van roterende radicalen.

In vervormde  $N_2O_4$  roosters kunnen  $NO_2$  radicaal-paren worden gevormd door middel van UV bestraling. Dit blijkt uit de fijnstructuur van het ESR spectrum, dat in Hoofdstuk 7 wordt geanalyseerd in termen van magnetische dipool-dipool interactie. De magnetische parameters die deze interactie beschrijven kunnen worden gecorreleerd met de roosterdimensies van de  $N_2O_4$  matrix. Een mechanisme voor de vorming van een dergelijk radicaal-paar wordt voorgesteld dat de experimentele resultaten op bevredigende wijze kan verklaren.

ESR spectrometrie kan ook worden bedreven zonder een magneetveld te gebruiken. Hoofdstuk 8 geeft een formalisme waarmee het nulveld spectrum kan worden berekend en past dit toe op  $NO_2$ .

Charge-transfer interacties van  $NO_2$  met organische moleculen worden behandeld in Hoofdstuk 9. Het feit dat  $NO_2$  zowel een ongepaard electron als een kern met een spinmoment bezit maakt het uitermate geschikt als "sonde" voor de meting van de hoeveelheid overgebracht electron in een charge-transfer complex tussen  $NO_2$  en een ander molecuul. Er bestaat een direct verband tussen de dichtheid van het ongepaard electron op de stikstofkern en de waargenomen hyperfijnsplitsing ten gevolge van de kernspin van de  $^{14}N$  kern ( $I = 1$ ). Men vindt experimenteel dat de hyperfijnsplitsing sterk varieert met het medium waarin het ra-

dicaal zich bevindt. Deze methode is toegepast op de complexen van  $\text{NO}_2$  met een aantal organische verbindingen zoals aromaten, aminen en onverzadigde verbindingen.

In Hoofdstuk 10 wordt een bespreking gegeven van de computerprocedures die in de voorgaande Hoofdstukken zijn gebruikt.

6167  
1966